

Kurve in Abb. 10, die einer Messung in 0.815 m HCl-Lösung entspricht. Daraus kann man schließen, daß sich in diesem Druck- und Konzentrationsbereich die experimentell gefundene Druckabhängigkeit der Zellspannung im Rahmen der Meßgenauigkeit durch (47), d.h. mit druckunabhängigen Kompressibilitäten beschreiben läßt. Es zeigte sich jedoch, daß dies für Konzentrationen $m_{\text{HCl}} \lesssim 0.4$ m nicht mehr zutrifft. Als Beispiel ist die beste Anpassung einer mit einer druckunabhängigen Reaktionskompressibilität berechneten Kurve an die experimentellen Werte in der oberen Kurve in Abb. 10 für eine 0.02 m HCl-Lösung dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen und hohen Drucken $\gtrsim 2$ kbar treten signifikante Abweichungen der berechneten Kurve von dem Meßpunkten auf.

In Abb. 13 sind die mit $\overline{\Delta K}$ gewonnenen "mittleren" partiellen molalen Konzentrationen $\overline{K}_{\text{H}_2}$ des gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration aufgetragen. Aus Abb. 13 geht hervor, daß die partielle molale Kompressibilität des gelösten Wasserstoffs mit der Elektrolytkonzentration relativ stark abnimmt. Die Kompressibilität wird bei hohen Konzentrationen, bei denen das partielle Molvolumen des Wasserstoffs nahezu konzentrationsunabhängig ist, sehr klein gegenüber der Kompressibilität in reinem Wasser. Die Kompressibilität des Wasserstoffs in konzentrierten Elektrolytlösungen nähert sich einem Wert von $\overline{K}_{\text{H}_2} \approx 0$.

Für geringe Elektrolytkonzentrationen und hohe Drucke ist es nicht mehr zulässig, mit einer druckunabhängigen Reaktionskompressibilität $\overline{\Delta K}$ zu rechnen. Um die Kompressibilität von Wasserstoff bei Atmosphärendruck angeben zu können, müßte die Druckabhängigkeit der Kompressibilitäten aller anderer Reak-

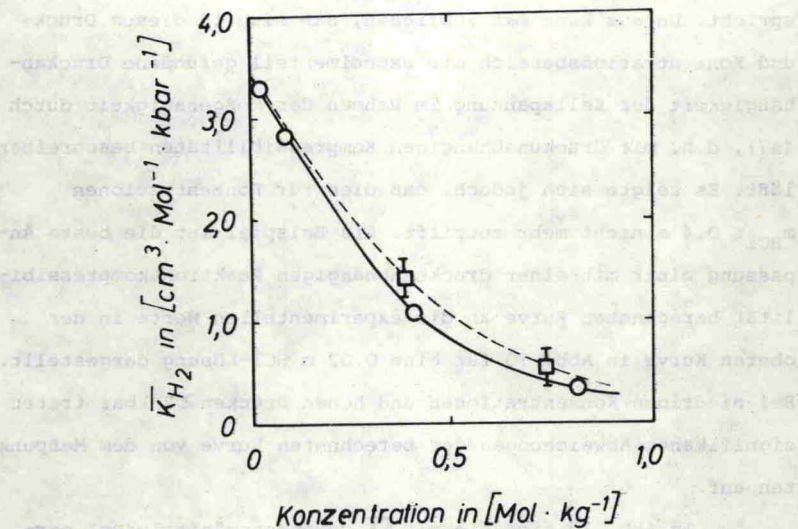


Abb. 13. Die "mittlere" partielle molale Kompressibilität von gelöstem Wasserstoff in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (\circ), bzw. von der HCl/NaCl-Konzentration (\square), wobei $m_{HCl} \ll m_{NaCl}$.

tionspartner von (39) bekannt sein. Da dies nicht der Fall ist, wurde versucht, die gefundene Druckabhängigkeit der Zellspannung mit einer empirischen Gleichung zu beschreiben, die von Tait⁵³⁾ für Wasser entdeckt wurde und die von Gibson⁵⁴⁾ für Elektrolytlösungen durch Einführen eines weiteren Parameters erweitert wurde. Die Grundlage dieser Erweiterung ist eine Hypothese von Tammann⁵⁵⁾, die aussagt, daß in Gegenwart eines Elektrolyten das Lösungsmittel sich so verhält, als ob es zusätzlich zum Atmosphärendruck einem "inneren Druck" P_e unter-